

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DER SELTENEREN ELEMENTE LXXVII.*
 THERMISCHE ZERSETZUNG VON $\text{Sc}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$

F. PETRŮ und A. MUCK

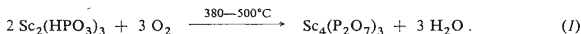
*Institut für anorganische Chemie,
 Technische Hochschule für Chemie, Prag 6*

Prof. Dr. S. Škramovský zum 70. Geburtstag gewidmet.

Eingegangen am 29. Januar 1971

Die thermische Zersetzung von amorphem Scandiumphosphit, $\text{Sc}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ($x \sim 2,1$) wurde auf zwei Arten durchgeführt. 1. Durch schnelles Erhitzen des vorher dehydratisierten Präparats auf eine Temperatur von 600–1000°C im auf die gegebene Temperatur aufgeheizten elektrischen Ofen und einstündiges Glühen bei dieser Temperatur, wobei sich unter gleichzeitigem Entstehen von Phosphin, PH_3 , Diphosphat, $\text{Sc}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$, und Phosphat, ScPO_4 , bildet und bei höheren Temperaturen der Gehalt an Phosphat im Gemisch größer ist. 2. Bei der in Heliumatmosphäre mit einer Erhitzungsgeschwindigkeit von 5°C/min durchgeführten thermischen Zersetzung des hydratisierten Präparats entsteht im Temperaturbereich von 700–1000°C durch Phosphitdisproportionierung Scandiumdiphosphat und -phosphat und es entweicht in stöchiometrischen Verhältnissen Phosphin nach der Gleichung, die mittels experimentell ermittelter Gewichtsabnahme und Identifizierung der festen Endprodukte mit Hilfe der röntgenographischen Debye-Scherrerschen Methode und der Infrarotspektrometrie überprüft wurde.

Die Herstellung und einige Eigenschaften des amorphen hydratisierten, weißen, röntgenographisch amorphen, pulverförmigen Scandiumphosphits, $\text{Sc}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, wurde bereits früher¹ beschrieben. Die an der Luft durchgeführte thermische Zersetzung (4°C/min) gibt ein einziges Endprodukt, das Scandiumdiphosphat, $\text{Sc}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$. Die Oxydation verläuft nach der Gleichung



Scandiumdiphosphat kristallisiert^{2,3} bei 870°C im tetragonalen Gitter mit den Parametern $a = 6,60$, $c = 14,02 \text{ \AA}$, $\rho_{\text{pykn.}} = 3,54 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 2$ und $\rho_{\text{rfg.}} = 3,81 \text{ g cm}^{-3}$. Bei Temperaturen über 1000°C spaltet es Phosphorpentoxid ab und geht in Scandiumphosphat, ScPO_4 , über⁴. Mit Hilfe der Papierchromatographie⁵ konnten die Komponenten des amorphen Gemisches, das durch Erhitzen des Scandiumphosphits im Vakuum auf 690°C entsteht, identifiziert werden. Der ausgeprägteste Fleck entspricht dem Hypophosphat, die schwächsten Flecken dem Phosphat und Diphosphat.

* LXXVI. Mitteilung: diese Zeitschrift 36, 3752 (1971).

Diese Arbeit ist auf die Untersuchung der thermischen Zersetzung des Scandiumphosphits einerseits bei schnellem Erhitzen auf Temperaturen von 600° – 1000°C an der Luft, andererseits bei langsamem Temperaturanstieg ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) in Heliumatmosphäre, gerichtet. Da das Zersetzungsgemisch bei Temperaturen über 700°C kristallinisch ist und sich in Äthylendiamintetraessigsäurelösung nicht löst, mußte in diesem Fall zur Identifizierung der entstehenden Produkte Röntgenographie und Infrarotspektrometrie herangezogen werden.

EXPERIMENTELLER TEIL

Arbeitsgang und Apparaturen

Scandiumphosphit, $\text{Sc}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, wurde durch Lösen von 10,4 g Sc_2O_3 in konzentrierter Chlorwasserstoffsäure, Verdünnen der entstandenen Lösung mit Wasser auf 50 ml und Zugabe einer Lösung von 18,6 g H_3PO_3 in 25 ml H_2O hergestellt. Aus dieser, noch weiter mit 100 ml Wasser verdünnten Lösung scheidet sich nach pH-Einstellung auf 4–5 (Natriumacetat) ein weißer Niederschlag aus, der bis zum Verschwinden der Chloridionen dekantiert wurde. Durch Analyse wurden gefunden 19,15% Sc, 19,76% P, Sc : P = 2 : 2,995. Die Wassermenge im Präparat ist bei Raumtemperatur von der Zeitdauer des Trocknens, in unserem Fall $x = 2,1$, abhängig. Ein Teil des so hergestellten Präparats wurde durch zweistündiges Trocknen bei 300°C dehydratisiert. Die analytischen Methoden wurden in den vorhergehenden Mitteilungen^{1,2} beschrieben. Die Pulverröntgenogramme wurden mittels der Debye-Scherrerschen Methode unter Zuhilfenahme des Apparats „Mikrometa 2“ (Chirana, ČSSR) konstruiert (Kammerdurchmesser 114,7 mm, CuK_α -Strahlung mit Ni-Filter, Spannung 40 kV, Stromstärke 22 mA, Expositionsdauer 2 Std., Lindemann-Glaskapillaren, ORWO-Film). Die Infrarotabsorptionsspektren wurden mit Hilfe des Apparats „Perkin-Elmer 325“ in 13 mm KBr-Tabletten gemessen, der Wellenzahlbereich betrug $200\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$.

Thermische Analyse. Bei schnellem Erhitzen an der Luft wurden die im Platintiegel untergebrachten Proben mit einer Einwaage von 100–120 mg in einen vorher auf die gegebene Temperatur im Bereich von $600\text{--}1000^{\circ}\text{C}$ aufgeheizten elektrischen Ofen eingebracht, 1 Stunde dort belassen und nach fünfzehnminütigem Abkühlen im Exsikkator über P_2O_5 gewogen. Die gravimetrische⁶ und differentielle⁷ Thermoanalyse wurde im Heliumstrom bei einer Erhitzungsgeschwindigkeit von $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ durchgeführt (GTA mittels Spiralfeder, Probe im Quarztiegel; DTA mit einer Empfindlichkeit von $\pm 100 \mu\text{V}$, Standardsubstanz Al_2O_3 , Probe im Korundtiegel; Einwaage in beiden Fällen 100 mg).

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Ergebnisse der thermischen Analyse des wasserfreien $\text{Sc}_2(\text{HPO}_3)_3$ beim schnellen Erhitzen an der Luft sind in Tabelle I erfaßt. Die Gewichtszunahme nach einstündigem Glühen sinkt von 4,8% bei 600°C auf 1,7% bei 1000°C . Das entweichende Phosphin entzündet sich und brennt mit ruhiger Flamme, es reißt das pulverförmige Phosphit, bzw. die Zersetzungsprodukte nicht mit sich. Wie die Debye-Scherrerschen Bilder zeigen, sind die bei 600°C und 700°C geglühten Proben amorph, die

bei 800°C geglühte Probe zeigte schon Anzeichen einer Kristallisation, nämlich einige schwache Diffraktionslinien, während auf höhere Temperaturen geglühte Proben bereits kristallinisch waren. Da sich die Pulverröntgenogramme des Scandiumdiphosphats und -phosphats fast nicht voneinander unterscheiden^{1,2}, konnte auf Grund dieser Methode nicht entschieden werden, ob es sich um Phosphat oder Diphosphat oder deren Gemisch handelt.

TABELLE I

Ergebnisse der Thermoanalyse des $\text{Sc}_2(\text{HPO}_3)_3$ bei schnellem Erhitzen an der Luft
Intensität: st stark, s schwach, m mittelstark, b breites Band, Sch Überlappung (Schulter).

Temperatur °C	Gewichtszunahme %	Verhältnis ^a 1 : 2	% $\text{Sc}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ im Gemisch	% POP ^b	RTG	Infrarotspektren cm^{-1}
600	+4,8	9 : 1	93,9	94,8	amorph	1 140 st, b, 940 st, b, 750 s, b,
700	+4,0	6 : 1	91,3	92,5	amorph	550 b, 370 b
800	+4,0	6 : 1	91,3	92,5	Anzeichen von Kristallisation	^c
900	+3,4	4,5 : 1	88,8	90,4	kristall.	1 240 st., v_{as} PO 1 110 st 1 080 st 1 050 st 945 st v_{as} POP 770 m v_s POP
1 000	+1,7	2,5 : 1	82,1	84,5	kristall.	750 m v_s POP 710 m 655 st 590 s 560 s 510 st 400 Sch 360 325

^a Verhältnis der Zahl der nach Gleichung (1) reagierenden Mole $\text{Sc}_2(\text{HPO}_3)_3$ zur Zahl der nach Gleichung (2) reagierenden Mole, ^b Prozente des in Form von Diphosphat anwesenden Phosphors aus der Gesamtphosphormenge im Gemisch, ^c die oben angeführten Absorptionsbanden zeigen eine nichtausgeprägte Spaltung.

Die Infrarotspektren des kristallinen Scandiumdiphosphats unterscheiden sich bereits vom Spektrum des kristallinen Scandiumphosphats. Bei 1240 cm^{-1} zeigt sich eine starke Absorption $\nu_{\text{as}}\text{PO}(\text{P}_2\text{O}_7^{4-})$, bei 945 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}\text{POP}$ und bei 760 cm^{-1} beträgt die gesplattene Vibration $\nu_s\text{POP}$. Wichtig ist auch, daß von den zwei stärksten Absorptionen, 1110 und 1050 cm^{-1} , die erste Absorption stärker ist. Die Spektren des auf verschiedene Temperaturen bis zu 1300°C geglähten Scandiumphosphats, ScPO_4 , sind in Arbeit⁸ eingehend erörtert. Auch diese Spektren zeigen beim Vergleich mit den Spektren des Diphosphats keine weiteren Absorptionsbanden, so daß die Gegenwart des Phosphats im Gemisch mit Diphosphat nur aus der Lage der Banden nicht nachgewiesen werden kann; von den zwei stärksten Banden bei 1110 und 1040 cm^{-1} (gesplattenes ν_3 , F_2 , PO_4^{3-}) ist das zweite Absorptionsband stärker. Das Verhältnis der Intensitäten dieser Absorptionen bei reinen Proben ist, bis 1000°C inbegriffen, von der Temperatur und Glühdauer unabhängig. Bei der Serie von Proben, bei denen die Intensitäten der oben angeführten Absorptionen einander gleich sind, kann demnach auf die Gegenwart und den wachsenden Phosphatgehalt im Gemisch mit Diphosphat geschlossen werden.

In den Spektren der auf $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ geglähten Produkte (Abb. 1) ist mit Bezug auf die Absorption bei 1110 cm^{-1} das Anwachsen der Absorption bei 1030 cm^{-1} ersichtlich, wobei sich die niedrigere Wellenzahl von 1010 auf 1030 cm^{-1} verschiebt. Demnach ist also in den festen Zersetzungsprodukten Scandiumphosphat enthalten und sein Gehalt steigt mit wachsender Temperatur der Phosphitzerzersetzung an. Diese Tatsache wurde durch Vergleich der Ultrarotspektren von Modellgemischen von Scandiumphosphat und -diphosphat im untersuchten Temperaturbereich beglaubigt (Abb. 1). Auf Grund dieser Erkenntnisse und aus der Kenntnis der bei langsamem Temperaturanstieg verlaufenden Scandiumphosphitzerzersetzung zu Scandium-

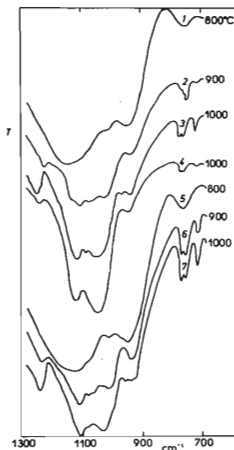
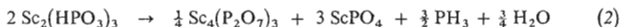


Abb. 1

Ultrarotspektren der Modellgemische (Kurven 1–4) und der Produkte rascher Erhitzung (5–7) im Wellenlängenbereich $1300\text{--}700\text{ cm}^{-1}$

Kurve 1: Modellgemisch $91\% \text{Sc}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 + 9\% \text{ScPO}_4$;
 2 $89\% \text{Sc}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 + 11\% \text{ScPO}_4$; 3 $82\% \text{Sc}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 + 18\% \text{ScPO}_4$; 4 $30\% \text{Sc}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 + 70\% \text{ScPO}_4$.

diphosphat^{1,2} wird gefolgert, daß bei schneller Scandiumphosphitoxydation neben Diphosphat nach Gleichung (1) durch Disproportionierung des Phosphits zu Diphosphat, Phosphat und Phosphin nach Gleichung (2)



auch Scandiumphosphat entsteht. Mit erhöhter Temperatur wächst auch die Zahl der nach Gleichung (2) sich zersetzenden Phosphitmole. Diese Disproportionierungsreaktion wurde später bei der Phosphitzersetzung in sauerstofffreier Atmosphäre überprüft.

Die gravimetrische und differentielle Thermoanalyse des Scandiumphosphits, $\text{Sc}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ($x \sim 2,1$), im Heliumstrom ist in Abb. 2 veranschaulicht. Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, geht die Kurve der gravimetrischen Thermoanalyse kontinuierlich in den ersten Haltepunkt über, der bei 300°C beginnt, wo die Dehydratisierung beendet ist. Die Gewichtsabnahme beträgt 10,5%; dies entspricht 2,1 mol H_2O auf 1 mol Phosphit. Der Haltepunkt ändert sich bis 700°C nicht. Über dieser Temperatur verliert die Probe bis zur Temperatur von 950°C an Gewicht, wobei Entweichen von Phosphin festgestellt wurde. Die Gesamtgewichtsabnahme, mit Bezug auf wasserfreies Phosphit berechnet, beträgt 9,2%. Der endotherme Effekt mit dem Minimum bei 115°C entspricht der Dehydratisierung. Der erste exotherme Effekt beginnt bei 805°C, sein Maximum liegt bei 850°C. Der zweite ausgeprägte exotherme Effekt weist das Maximum bei 900°C auf. Die thermische Analyse war bei 980°C beendet. Der scheinbare exotherme Effekt in Grenzen von 115–805°C

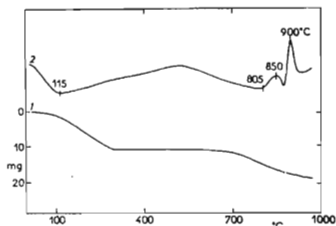


Abb. 2

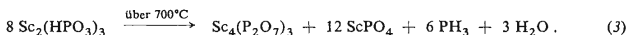
Gravimetrische und differentielle Thermoanalyse des $\text{Sc}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ($x \sim 2,1$) in Heliumatmosphäre

Kurve 1 GTA, Kurve 2 DTA.

wird durch Änderung der Wärmeleitfähigkeit der Probe zufolge ihrer Volumänderungen verursacht.

Wie die Infrarotspektren zeigten, enthält das Zersetzungsprodukt sowohl Scandiumdiphosphat als auch -phosphat. Die Absorptionsbanden bei 1110 und 1030 cm^{-1} sind gleichintensiv, das Absorptionsband bei 930 cm^{-1} ist flach und breit. Neben der antisymmetrischen POP-Valenzvibration macht sich hier, wie dies bereits früher⁸ bei der auf 1000° geglühten Probe nachgewiesen wurde, die verbotene Vibration $\nu_1(A_1, \text{site-group } V_4 \text{ des } \text{PO}_4^{3-}\text{-Ions})$ geltend.

Es kann also gefolgert werden, daß die Reaktion nach Gleichung (2) verläuft, da die Zersetzung in inerte Heliumatmosphäre durchgeführt wurde. Die Gesamtabnahme der festen Produkte nach Gleichung (2) beträgt 9,8% und steht mit der experimentell ermittelten Gewichtsabnahme von 9,2% in sehr guter Übereinstimmung. Die Zersetzungsgleichung nach entsprechender Umformung der Koeffizienten hat demnach die Form



Der erste exotherme Effekt entspricht also der Disproportionierung des Scandiumphosphits nach Gleichung (3) und überschneidet sich offensichtlich noch mit der Kristallisation des Scandiumphosphats, ScPO_4 (siehe⁹), das bei 800–830°C kristallisiert. Der zweite exotherme Effekt entspricht offensichtlich der Kristallisation des Scandiumdiphosphats, $\text{Sc}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$, das bei der etwas höher liegenden Temperatur, bei 870°C, kristallisiert¹.

Abschließend sprechen wir Dr. A. Blažek und Dr. J. Ederová von der Abteilung für thermische Analysen der hiesigen Hochschule für die außergewöhnliche Hilfsbereitschaft und sorgfältige Durchführung der Scandiumphosphitzersetzung in Helium unseren Dank aus.

LITERATUR

1. Petrů F., Muck A.: Z. Anorg. Allgem. Chem. 352, 330 (1967).
2. Muck A.: *Dissertation*. Technische Hochschule für Chemie, Prag 1968.
3. Petrů F., Muck A., Stejskal J.: Chem. listy 63, 625 (1969).
4. Muck A., Petrů F.: Z. Chem. 11, 154 (1971).
5. Petrů F., Muck A.: Z. Chem. 9, 38 (1969).
6. Blažek A., Halousek J.: Silikáty 6, 100 (1962).
7. Blažek A.: Hutnické listy 13, 505 (1958).
8. Muck A., Petrů F.: Z. Anorg. Allgem. Chem. 383, 104 (1971).
9. Petrů F., Muck A.: Chem. zvesti 20, 789 (1966).

Übersetzt von K. Grundfest.